

10 実際試料への適用

市販の電解クロム(99.99%)および当研究所製の高純度クロム中のスズの定量を本法を用いて行なった。

市販の電解クロムは 5.00 g, 高純度クロムは 4.00 g 採取し, 前述の定量操作に従って定量を行なったところ, Table IV に示すように, 前者に対しては平均 1.2 ppm, 後者に対しては平均 2.8 ppm の分析値を得た。

最後に, 本研究を行なうにあたり, 終始御指導を賜わり発表を試可された柳原部長に感謝致します。

(昭和 37 年 5 月, 分析化学討論会で発表)

文 献

- 1) 柳原 正, 俣野宣久, 川瀬 晃 : 本誌, 8, 576 (1959).
- 2) 柳原 正, 俣野宣久, 川瀬 晃 : 同上, 9, 439 (1960).
- 3) 柳原 正, 俣野宣久, 川瀬 晃 : 同上, 9, 539 (1960).
- 4) 柳原 正, 俣野宣久, 川瀬 晃 : 同上, 10, 414 (1961).
- 5) 柳原 正, 俣野宣久, 川瀬 晃, 小川春乃 : 同上, 10, 467 (1961).
- 6) 柳原 正, 俣野宣久, 川瀬 晃, 小川春乃 : 材技研報告, 4 (1962).
- 7) 柳原 正, 俣野宣久, 川瀬 晃, 永井 弘 : 本誌, 10, 617 (1961).
- 8) 柳原 正, 俣野宣久, 川瀬 晃 : 同上, 11, 108 (1962).
- 9) E. B. Sandell : "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 61 (1959).
- 10) C. L. Luke : *Anal. Chem.*, 18, 1276 (1956).
- 11) 中川元吉 : 日化, 81, 1255 (1960).
- 12) 小島益生 : 本誌, 6, 143 (1957).
- 13) J. J. Lingane : *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 919 (1945).

- 14) I. M. Kolthoff, R. A. Johnson : *Anal. Chem.*, 23, 574 (1951).
- 15) 石橋雅義, 藤永太郎, 佐藤昌憲 : 本誌, 8, 77 (1959).

☆

Determination of tin in high-purity chromium. (Chemical analysis of chromium. X.) Akira KAWASE and Haruno OGAWA (National Research Institute for Metals)

An a. c. polarographic determination of tin in high-purity chromium has been investigated and a procedure was recommended as follows.

The chromium metal was dissolved in hydrochloric acid. After cooling, chromous and stannous ions were oxidized to chromic and to stannic by passing air and hydrochloric acid saturated with bromine was added to complete the oxidation. In order to remove interfering elements such as lead and chromium, the solution was adjusted to 8M with hydrochloric acid and passed through an anion exchange resin column (10 mmφ×60 mm, Dowex 1-X8, 100~200 mesh). After the column was washed with 50 ml of 8M hydrochloric acid, tin was eluted with 1M nitric acid. The effluent was heated with 3 ml of sulfuric acid (1+10) and evaporated to fume of sulfuric acid. The residue was dissolved with 4 ml of 3.75M hydrochloric acid and 1 ml 50% ethanol solution of $2.5 \times 10^{-3}M$ tetraphenylarsonium chloride, and then tin was determined polarographically.

An analysis of electrolytic high-purity chromium and commercial electrolytic chromium of 99.99% purity found 2.8 and 1.2 ppm of tin respectively. The result of recovery tests was practically satisfiable. (Received June 25, 1962)

高純度テルル中の鉛の定量*

川瀬 晃**

テルルを硝酸に溶解し, 沈殿した亜テルル酸を除去したのち, クエン酸塩共存下にアンモニアアルカリ性としてジチゾン-ベンゼン溶液で鉛を抽出分離する。希硝酸で鉛を逆抽出したのち, 1M 水酸化ナトリウム-1M 塩化ナトリウム-0.05M 亜硫酸ナトリウム溶液を支持電解質としてク形波ポーラログラフで鉛を定量するか, またはジチゾン-ベンゼン溶液を用いて吸光光度法で定量する。

この方法は鉛含有量 0.1 ppm 以上の試料に適用できる。

1 緒 言

通常, テルル中には鉛が不純物として含まれているの

で, その定量法を検討した。

テルル中の鉛の定量には, アンモニアアルカリ性溶液よりジチゾン-クロロホルム溶液で抽出し, 定量している例があるが¹⁾, 著者はさらに微量の鉛を定量するために検討を行なった。

定量には鉛に対して非常に感度が高いク形波ポーラロ

* 高純度テルル分析法 (第 2 報)

** 科学技術庁金属材料技術研究所: 東京都目黒区中目黒 2 丁目

グラフを用いた。水酸化ナトリウム以外の支持電解質はテルルの極大波が妨害して定量できない。水酸化ナトリウムを用いればテルルの妨害がない。この方法ではジチゾンによる吸光光度法で妨害となるビスマス、タリウム、インジウムは妨害しない。また、ポーラログラフの感度はさらにあげることができるので、定量下限はさらに小さいものと考えられる。

ジチゾンによる吸光光度法では、テルルが存在するときには鉛の器壁への吸着が認められるので、その防止方法を検討した。

精度は吸光光度法に比較してポーラログラフ法が劣るが、微量の不純物の分析には十分であると考えられる。

2 試薬および装置

鉛標準溶液：高純度鉛 1g を硝酸に溶解し、硝酸 (1+1) 20ml を含む水に溶解して正確に 1l とする。これを適当に硝酸 (1+100) でうすめて使用する。

クエン酸アンモニウム溶液：クエン酸二アンモニウム 20g を水に溶解して 100ml とする。

シアン化カリウム溶液：シアン化カリウム 10g を水に溶解し 100ml とする。

亜硫酸ナトリウム溶液：無水亜硫酸ナトリウム 10g を水に溶解して 100ml とする。

ジチゾン溶液(A)：精製ジチゾン²⁾ 10mg を 100ml のベンゼンに溶解する。

ジチゾン溶液(B)：ジチゾン溶液(A) 10ml をベンゼンでうすめて 100ml とする。

洗浄溶液：アンモニア水 10ml、シアン化カリウム 3g、亜硫酸ナトリウム 1g を水に溶解して 1l とする。

支持電解質溶液：16g の水酸化ナトリウムおよび 1.3g の亜硫酸ナトリウムを水に溶解して正確に 100ml とする。

アンモニア水：水にアンモニアを通じて吸収させたもの (約 12N)。

硝酸、塩酸、過塩素酸は全石英製蒸留装置で蒸留精製する。妨害元素検討のための Bi^{3+} 、 Tl^{+} 、 In^{3+} は硝酸塩、 Sn^{2+} 、 Te^{4+} は塩化物、 Cd^{2+} は過塩素酸塩を水に溶解して用いた。

吸収曲線、吸光度の測定には島津製作所製分光光度計 RS-27 型および QR-50 型を用い、10mm のガラスセルをつけて測定した。

ク形波ポーラログラフは柳本製高感度ポーラログラフ PA-201 型を用いた。なお、ポーラログラムのピークの高さの測定は振幅の上端間の距離で表わした。

pH の測定には堀場製作所製ガラス電極 pH メーター M3 型、振りまぜにはイワキ製作所製シェーカー VS 型を最高速にして用いた。

3 定量操作

3.1 試料の溶解および鉛の分離

3.1.1 鉛含有量の少ない場合 (0.1~4 ppm) テル

ル 5g を石英ビーカーにはかりとり硝酸 (1+1) 50ml に加熱溶解する。沈殿した亜テルル酸をビーカーの隅によせて突沸を防ぎつつ、約 5~10ml になるまで蒸発する。水約 10ml を加えて、ガラス棒で亜テルル酸を細かくくいだいたのち、少量のロ紙パルプを用いてろ過し、硝酸 (1+1) で数回洗う。ロ液を約 30ml まで加熱蒸発する。

3.1.2 鉛含有量の比較的多い場合 (0.5~20 ppm)

テルル 1g を塩酸 (1+1) 10ml と硝酸 5ml に溶解し、これを加熱蒸発してほとんど乾固する。塩酸 (1+1) 5ml を加えて溶解し、再びシロップ状となるまで蒸発したのち、塩酸 (1+1) 5ml に溶解する。

3.2 鉛の予備抽出

3.1.1 または 3.1.2 で得られた溶液にクエン酸アンモニウム溶液 5ml を加え、いったん生成した沈殿が再び溶解するまでアンモニア水を加え、さらに過剰に 10ml を加え、pH を約 10 に調節する。

シアン化カリウム溶液と亜硫酸ナトリウム溶液とをそれぞれ 1ml 加え、100ml の分液ロートに移し、水で約 70ml にうすめる。

ジチゾン溶液(A) 10ml を加えて約 5 分間振りまぜ、水相をもとのビーカーに移し、ベンゼン相を 50ml の分液ロートに移す。分液ロートに残ったベンゼンは少量の水で洗い移す。さらに 1 回抽出を行ない、ベンゼン相を合わせる。水相を除き、10ml の水を加えて軽く振りまぜて洗ったのち、水相を除去する。

硝酸 (1+100) 10ml で約 2 分間振りまぜて鉛を逆抽出し、さらに 1 回逆抽出し、これらの抽出液を合わせる。

3.3 定量

3.3.1 ポーラログラフ法 逆抽出液を 50ml の石英ビーカーに移し、硝酸 1ml、過塩素酸 0.5ml を加えて加熱蒸発し、焼きつかないように注意して乾固する。

2N 塩酸を 2.5ml 加えて残さを溶解し、これに支持電解質溶液 2.5ml を添加する。

常法により -0.3~-0.7V (対水銀池) 間のポーラログラムを記録し、ピークの高さを測定して鉛量を検量線により求め、全操作の空実験値を差引いて鉛含有率を計算する。

検量線をとるには、鉛 0~20 μg を石英ビーカーに採取し、蒸発乾固し、上記定量法のように操作して鉛量とピークの高さとの関係線を作製する。なお、鉛含有量の少ないところでは検量線の傾斜は小さくなるため、微量の鉛の定量が不正確になるので、感度を高くしてピーク

の高さを大きくすることが必要である。

3.3.2 吸光度法 逆抽出液を 50ml の分液ロートに移し、クエン酸アンモニウム溶液 1ml を加え、アンモニアアルカリ性とし、シアン化カリウム溶液および亜硫酸ナトリウム溶液をそれぞれ 1ml 添加し、アンモニア水で pH 9.5~10.0 に調節する。

ジチゾン溶液(B) 10ml を正確に加えて約 2 分間振りまぜ、水相を除去し、ベンゼン相に洗浄溶液 20ml を加えて約 1 分間振りまぜる。ベンゼン相を取り出し、520 m μ における吸光度を測定し、空実験値を差引いて、検量線により鉛量を計算する。

検量線をとるには、鉛 0~20 μ g を採取し、硝酸(1+100) 20ml に加え、上記の操作に従って鉛量と吸光度との関係線を作製する。これらの方法で市販 99.97% および 99.999% 以上の純度のテルルについて鉛を定量した結果を Table I に示した。いずれも満足できる結果を示している。

Table I テルル中の鉛の定量結果

試料中の テルル 純度 (%)	試料 採取 量 (g)	実験 回数	鉛検出量 (μ g)		空実験値 (μ g)		鉛定量値 (μ g)		鉛含 有率 (ppm)	方法
			\bar{X}_D	σ_D	\bar{X}_B	σ_B	\bar{X}	σ		
99.999	5	5	1.85	0.05	0.77	0.01	1.08	0.05	0.2 ₂	吸光度法
99.97	1	5	17.7	0.02	0.67	0.1	17.0	0.1	17.0	"
99.999	5	5	1.32	0.09	0.44	0.08	0.88	0.1	0.1 ₈	ポーラロ グラフ法
99.97	1	5	18.7	0.3	1.58	0.09	17.1	0.3	17.1	

\bar{X} : 算術平均 σ : 標準偏差

4 定量法の検討

4.1 ポーラログラフ法

4.1.1 支持電解質の選択 鉛定量のための支持電解質の種類は非常に多いが、テルルが共存する場合にはテルル波の妨害のために非常に制限される。

テルル共存時に鉛を定量する目的で塩酸、塩化カリウム、硝酸、リン酸、酒石酸塩など 11 種の支持電解質について検討を行なったが、水酸化ナトリウム以外はいずれの場合にも -1.0V 付近(対水銀池)に鋭いテルルのピークが現われて鉛の定量を妨害する。このピークは直流ポーラログラムにおいても現われ、極大波と考えられる。たとえば、1N 塩酸を支持電解質とするときは鉛のピークはテルルのピークのために見かけ上減少し、テルルは 40 μ g/5ml 以上許容できない。

その他の支持電解質でもほぼ似た結果を与えるが、水酸化ナトリウムを用いる場合には少なくとも 1 mg/5ml は許容できるので、この支持電解質について検討を加え

ることにした。

4.1.2 支持電解質濃度の影響 水酸化ナトリウムを支持電解質とする場合、吸着による鉛の損失を考えると、鉛をいったん酸に溶解したのち、水酸化ナトリウムを加えることがよい。ここに使用する酸は亜テルル酸を一番よく溶解する塩酸を用いる。それゆえ支持電解質の組成は脱酸素剤としての亜硫酸ナトリウムを含めて、水酸化ナトリウム-塩化ナトリウム-亜硫酸ナトリウムとなる。これらの濃度がピークの高さに与える影響を検討した。

まず (A) 塩化ナトリウムを 1.0M、亜硫酸ナトリウムを 0.05M に固定し、水酸化ナトリウム濃度を 0.1~2.0M まで変化させ、(B) 水酸化ナトリウムを 1.0M、亜硫酸ナトリウムを 0.05M に固定し、塩化ナトリウムを 0~2.0M まで変化させ、(C) 水酸化ナトリウムおよび塩化ナトリウムをそれぞれ 1.0M に固定して亜硫酸ナトリウムを 0~0.15M まで変化させた場合について、ピークの高さの変化を鉛 10 μ g について測定した。その結果を Fig. 1 に示した。

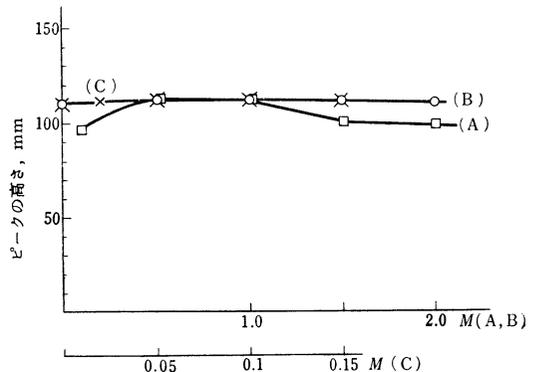


Fig. 1 支持電解質濃度変化

(A) NaOH 変化, (B) NaCl 変化

(C) Na₂SO₃ 変化

Pb: 10 μ g/5 ml, gate: 2~7, time const.: 55,
square wave: 30 mV, recorder sens.: 0.06
 μ A/mm, amp. sens.: 1/5, $t = 25^\circ\text{C}$

水酸化ナトリウムの濃度の影響は大きいですが、1M 付近ではその影響は少ない。塩化ナトリウム、亜硫酸ナトリウムはほとんど影響がない。亜硫酸ナトリウムは 0.05M で十分であるので、鉛定量に適当な支持電解質は 1M 水酸化ナトリウム-1M 塩化ナトリウム-0.05M 亜硫酸ナトリウムである。

また、ジチゾンが完全に分解しない場合には不規則な還元波を与えるので、3.3.1 のように硝酸-過塩素酸で

分解する。このとき過塩素酸が残る可能性があるため過塩素酸ナトリウムの影響を調べたが、2Mまでは影響を与えなかった。

4.1.3 妨害元素 この支持電解質で妨害すると考えられる Bi^{3+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} を抽出分離する際に、鉛といっしょに抽出される Tl^+ , In^{3+} , 試料元素である Te^{4+} についてその許容量を検討した結果を Table II に示した。

鉛 1 ppm に対して少なくともビスマス 2 ppm, タリウム 10 ppm, スズ 8 ppm, インジウム 8 ppm, テルル 200 ppm は誤差を与えないが、カドミウムは妨害する。しかし、ジチゾン抽出法を用いて鉛を分離するためカドミウムは除去され、クエン酸アンモニウムが添加されるためインジウムも抽出されない。ビスマスは鉛に比べ非常にテルル中の含有量が少ないので無視できる。

Table II 妨害元素 (ポーラログラフ法)

イオン	添加量† (μg)	鉛定量値 (μg)
Bi^{3+}	5	5.0
	10	5.0
	20	5.3
	30	5.3
Tl^+	5	5.0
	20	5.1
	50	5.0
In^{3+}	5	5.1
	20	4.8
	40	4.9
Sn^{4+}	20	4.9
	40	5.0
Cd^{2+}	5	9.2
	10	16.3
Te^{4+}	100	5.0
	200	4.9
	400	5.0
	600	5.0
	800	5.0
	1000	5.0

† 支持電解質溶液 5ml, 鉛 5μg

4.2 吸光度法

水酸化物の沈殿を防ぐためとインジウムの妨害を除くため、クエン酸アンモニウムを添加してジチゾン-ベンゼン溶液で抽出することにして次の検討を行なった。

4.2.1 定量条件の検討 3.3.1 の定量条件においては、抽出時の pH の影響は Fig. 2 に示すように pH 9.5~10.0 において一定値を示すため、この範囲を抽出時の pH に選んだ。また、洗浄に関する検討の結果を Table III にまとめて示した。

洗浄溶液 10ml を用いる場合、1回洗浄するときはジチゾンが残り空実験値も高く、3回以上洗浄するときは鉛錯塩が分解する。20ml を用いる場合、1回の洗浄で完全にジチゾンが除かれ、2回以上では鉛錯塩が分解する。

操作を容易にするため、20ml を用いて1回だけ洗浄することにした。この場合の洗浄液量は 15~30ml では変化がなかった。この条件では振りませ時間は 0.5~5分間では影響がなく一定値を与えた (Table IV)。

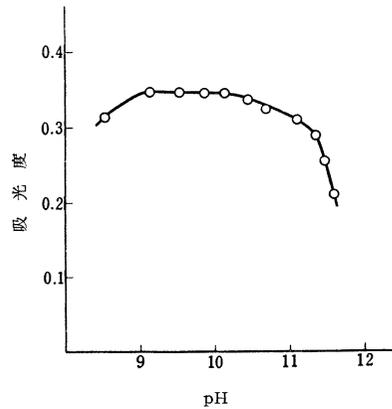


Fig. 2 鉛の抽出曲線

Pb: 10 μg, セル: 10 mm, 測定波長: 520 mμ, 対照: ベンゼン

Table III 洗浄の影響

洗浄回数	洗浄液量 (ml)	吸光度 (520mμ)		
		鉛 10μg	空実験値	差
0	10	0.409	0.088	0.321
1	10	0.357	0.018	0.339
2	10	0.338	0.008	0.330
3	10	0.313	0.008	0.329
1	20	0.339	0.009	0.330
2	20	0.293	0.007	0.286
3	20	0.240	0.002	0.238
1	15	0.342	0.011	0.331
1	20	0.345	0.009	0.336
1	25	0.348	0.008	0.335
1	30	0.339	0.008	0.331

鉛 10μg 添加

Table IV 振りませ時間の影響

振りませ時間 (分)	吸光度†(520mμ)	
	鉛 10μg 添加	空実験値補正済
0.5	0.331	0.337
1.0	0.331	0.335
2.0	0.331	0.333
3.0	0.331	0.331
5.0	0.323	0.330

鉛 10μg 添加 † 空実験値補正済

4.2.2 妨害元素 ジチゾンによる鉛の吸光度定量で妨害となる元素のうち、スズは酸化されて Sn^{4+} となっており、インジウムはクエン酸アンモニウムでマス

クされ許容量が大きいので、ビスマスとタリウムについて検討した結果、それらの金属が10 μg 存在するときビスマスは3.3 μg 、タリウムは0.9 μg の鉛に相当する吸光度を示す。これらの元素はpHの調節をしたり、シアン化カリウム濃度を変えると除去できるが³⁾、通常これらの元素は鉛に比べて微量であるため、特に妨害元素の除去操作は入れなかった。

テルルはクエン酸アンモニウムが存在しないときはpH調節の際に沈殿を生じ、pH 9.5以上では再び溶解するが低値を与える。この現象はクエン酸アンモニウムが存在しても、沈殿をおさえるに十分な量でなければ現われる。また、テルルが極端に多量共存するときは再び鉛の回収値がよくなる (Table V)。

これらのことを考え合わせると、鉛が器壁に吸着されること、テルル量が多い場合にはテルルを溶解している酸も多いことで、従って、アンモニウム塩が多量に含まれ、このために鉛が溶解しやすくなったと考えられる。

器壁への吸着の点は、あらかじめpHを9.5~10.0に調節してあるテルル溶液に鉛を添加した場合良好な回収値を示し (Table V)、器壁を硝酸(1+1)で洗って別に定量した結果 (Table VI) はこれを裏づけている。

アンモニウム塩の影響は、塩化アンモニウムでも硝酸アンモニウムでも同様に含まれると、鉛の器壁への吸着がおさえられることが明らかになった (Table VII)。

以上の実験の結果、定量時にはテルルが沈殿するのを防ぐことが必要で、クエン酸アンモニウム溶液1 mlを加えることにした。この場合テルルが50 mg存在しても沈殿は生じないので、その存在は許容できる。

5 鉛の予備抽出

5-1 ジチゾン抽出分離

予備抽出を行なわないで直接抽出し、吸光光度法で定量することも考えられるが、テルルが一部鉛とともに抽出され、ジチゾンの酸化物も生成し520 m μ においても多少の吸収を有し、バラツキも大きいので予備抽出することにした。

抽出方法として二つの方法が考えられる。それはクエン酸アンモニウムを添加してテルルの沈殿を防いで適当なpH溶液から抽出する方法と、アンモニアアルカリ性から抽出を行なう方法で、これらについて検討を行なった。

テルルとして0.5 gの塩化テルル溶液にクエン酸アンモニウム溶液25 mlを加え、アンモニア水でpHを6~9.5に調節し、3 \cdot 2と3 \cdot 3 \cdot 2の方法で鉛を定量した結果がFig. 3で、pH 7.5以上では鉛は完全に抽出される

Table V テルルの影響

鉛の添加時	テルル添加量 (mg)	吸光度 (520m μ)			鉛回収値 (μg)
		鉛10 μg	空実験値	差	
pH調節前	0	0.338	0.007	0.331	10.0
"	50	0.338	0.007	0.331	10.0
"	100	0.283	0.010	0.273	8.3
"	200	0.296	0.011	0.285	8.6
"	500	0.317	0.015	0.302	9.1
pH調節後	0	0.336	0.007	0.331	10.0
"	50	0.340	0.007	0.333	10.1
"	100	0.338	0.010	0.328	9.9
"	200	0.342	0.011	0.331	10.0
"	500	0.335	0.015	0.320	9.9

鉛10 μg 添加

Table VI 鉛の器壁への吸着

溶液中	定 量 値 (μg)	
	器 壁	合 計
8.7	0.8	9.5
8.8	0.6	9.4
8.9	0.5	9.5

テルル100mg, 鉛10 μg 存在

Table VII アンモニウム塩の影響

6M 塩化アンモニウム (ml)	鉛回収値 (μg)	6M 硝酸アンモニウム (ml)	鉛回収値 (μg)
0	7.9	0	8.0
1	8.4	1	8.3
2	9.2	2	7.4
3	9.4	3	9.4
4	9.6	4	9.8
5	9.8	5	9.8

テルル100mg, 鉛10 μg 共存

ことを示している。テルル0.5g以上存在するときは沈殿を生ずるため試料の量は制限を受ける。

この場合、かなりの量のテルルが抽出されて抽出液は450 m μ 付近に極大吸収を有するかつ色となる。この傾向はpHが高くなると少なくなる。

テルルはpH約9.5以上のアンモニアアルカリ性では溶解するが、他の金属が水酸化物となって沈殿するのを防ぐためと、インジウムをマスクするためにクエン酸アンモニウム溶液を5 ml添加し、テルルとして1gおよび鉛10 μg について、アンモニア水を加えていったん生成した沈殿が再び溶解する点から過剰に5~20 mlを加え、分液ロートに移し、これに水を加えて約70 mlとし、ジチゾン溶液(A)10 mlずつで2回抽出を行ない、3 \cdot 3 \cdot 2の方法で定量した。

これらの結果をFig. 3に示した。

アンモニアの量が不足すると沈殿を生ずるので、沈殿

が再び溶解してから過剰に 10ml 添加し、pH を約 10 として抽出する方法がよい。

以上の実験の結果、テルルが抽出されない点、クエン酸アンモニウムの量が少なくてすむ点で後者がすぐれているので、この方法を用いることにした。

この条件では少なくとも 1g のテルルは抽出を妨害しない (Table VIII)。テルル量が 2g になると沈殿を生じ取扱いが不便となるため、1g を採取することにした。

試料 1g を用いるとき、アンモニア水で中和する際、テルルの沈殿を生ずるが、これが回収値に影響を与えるか否かを検討したが、沈殿生成のまま 10~20 分間放置しても結果には変わりがなかった。

また、分析操作ではクエン酸アンモニウム溶液を 5ml 添加しているが、高純度テルルを分析する場合には加えなくとも結果には影響がないが、クエン酸アンモニウムが存在するときは、アンモニアアルカリ性にしたとき結晶性のテルル化合物が沈殿しないこと、インジウムをマスクすること、品位の低いテルルを分析するときのことも考えて、クエン酸アンモニウムを添加することにした。

1g のテルルについて 2.0, 5.0 μg の鉛の回収値を求めた結果を Table IX に示した。

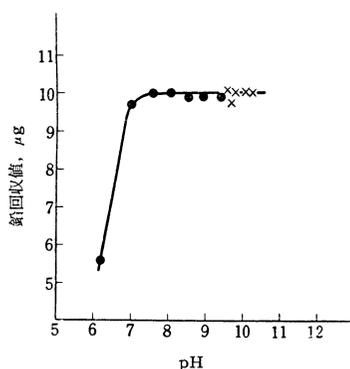


Fig. 3 鉛の予備抽出

Pb: 10 μg 添加
 ●— クエン酸アンモニウム溶液 25 ml
 —×— クエン酸アンモニウム溶液 5 ml

Table VIII テルル量と鉛の回収値

テルル採取量 (g)	吸光度† (520m μ)			鉛回収値 (μg)
	0.337	0.328	0.327	
0.2	0.337	0.328	0.327	10.0
0.5	0.329	0.333	0.330	10.0
0.8	0.330	0.339	0.324	10.0
1.0	0.327	0.338	0.325	10.0

鉛 10 μg 添加 † 空実験値補正済

Table IX 抽出法による鉛の回収値

鉛添加量 (μg)	吸光度† (520m μ)	鉛回収値 (μg)
2.0	0.066	2.0
2.0	0.065	2.0
2.0	0.066	2.0
2.0	0.065	2.0
5.0	0.161	4.9
5.0	0.162	4.9
5.0	0.163	4.9
5.0	0.162	4.9

テルル採取量 1g † 空実験値補正済

5.2 亜テルル酸沈殿分離

5.1 の方法では試料の採取量が 1g 以下に制限されるので、0.5 ppm 以上の鉛の含有量の場合に適用される。これ以下の鉛含有量の場合には、硝酸酸性溶液より亜テルル酸を沈殿させ鉛と分離する方法を採った。

高純度テルルを 5g 採取し、亜テルル酸分離を行なって 2.0, 5.0, 10 μg の鉛について回収値を求めた結果は Table X に示すように満足できるものであった。

Table X 亜テルル酸分離による鉛の回収値

鉛添加量 (μg)	吸光度 (520m μ)	鉛回収値 (μg)
2.0	0.065	2.0
2.0	0.064	1.9
2.0	0.064	1.9
2.0	0.064	1.9
5.0	0.165	5.0
5.0	0.164	5.0
5.0	0.169	5.1
5.0	0.159	4.9
10.0	0.328	9.9
10.0	0.328	9.9
10.0	0.327	9.9
10.0	0.322	9.7
10.0	0.331	10.0

テルル 5g 採取

最後に、本研究を行なうにあたり、終始御指導され、発表を許可された遠藤部長および須藤室長に感謝致します。

文 献

- 1) 石原義博：本会第 10 年会講演要旨集，B-67 (1961)。
- 2) 須藤恵美子，広川吉之助：本誌，8, 139 (1959)。
- 3) E. B. Sandell：“Colorimetric Determination of Traces of Metals”，3rd Ed., p. 556 (1959)。
- 4) 侯野宣久，川瀬 晃：本誌，11, 346 (1962)。

☆

Determination of lead in high-purity tellurium. (Chemical analysis of tellurium. II.) Akira KAWASE (National Research Institute for Metals) Determination of above 0.1 ppm of lead in high

purity tellurium has been carried out. The sample was dissolved in nitric acid-hydrochloric acid. Ammonium citrate was added and the pH was adjusted to about 10. The lead was extracted with dithizone-benzene and was taken up into nitric acid. The determination of lead was achieved by the square wave polarography with sodium hydroxide-sodium chloride-sodium sulfite as supporting electrolyte or by the dithizone

spectrophotometry.

In case of the content of lead was extremely small, a majority of tellurium was removed as tellurous oxide before the extraction (Table X).

Determinations of lead in commercial tellurium of 99.97% and 99.999% purity by the proposed method gave values 17 ppm and 0.2 ppm, respectively (Table I).

(Received July 6, 1962)

ケイ光 X 線分析法における地の成分の影響に対する補正法 (その 1)

杉本 正勝*

ケイ光 X 線分析法における地の成分の影響 (matrix effect) は、すでに多くの研究者によって論議され、多くの補正法が提案されているが、これらの補正法は研究室的なものが多く、複雑であり、精度も十分なものとはいえないものが多い。

今日のケイ光 X 線分析法は、湿式化学分析に匹敵する精度と迅速性を要求されている。著者は、この見地より、多くのステンレス鋼を用いて、地の成分のケイ光 X 線強度におよぼす影響につき研究し、多くの新しい知見を得た。

本報は、その第 1 報として、地の成分とケイ光 X 線強度の関係式が精度の高い近似式であることを証明し、さらにこの関係式より現場用補正式を導くことの手掛りを示した。

この際得られた補正係数は、質量吸収係数と高度の相関が認められ、地の成分の影響として、従来問題となっていた強調効果 (enhancement effect) は、現在使用されている装置において、最適条件下で分析する際には、ほとんど影響を与えず、吸収効果 (absorption effect) のみが強く作用していることが明らかとなった。このことは、ケイ光 X 線分析法における地の成分の影響に関する補正式の補正係数が、質量吸収係数より理論的に導き出せる可能性を示したものである。

1 従来の地の成分の影響に対する補正法

ケイ光 X 線分析値が地の成分によって影響を受けることは、すでによく知られているが、この影響をなくすために今まで種々の方法が提案された。その主なものは、

- i) 鋼種別検量線を用いる方法
- ii) 希釈法 (溶液法もこの一種と考えられる)
- iii) 内部標準法
- iv) 散乱 X 線を利用する方法
- v) 計算による算出法

などがある。

このうち、v) はケイ光 X 線の発生機構より理論的な補正式を導き、計算により地の成分の影響を消去しようとしたものであるが、なかでも Beattie ら¹⁾は、ケイ光

X 線の発生機構より、ケイ光 X 線の強度と地の成分の間に

$$I_I = \frac{K_I I_0 W_I}{\sum (\mu_{IJ} + \mu_{II}) W_J} \dots\dots\dots (1)$$

I_I : I 成分のケイ光 X 線強度

I_0 : 励起 X 線強度

K_I : 励起定数および装置によって定まる定数

μ_{IJ} : J 成分の励起 X 線に対する質量吸収係数

μ_{II} : J 成分が I 成分のケイ光 X 線におよぼす質量吸収係数

W_I, W_J : I 成分, J 成分の重量パーセント

のような関係のあることを明らかにし、(1) 式を利用して各成分の純金属のケイ光 X 線強度と、試料の成分のケイ光 X 線強度との比 $R_I = I_{PI} / I_I$ および I 成分, J 成分よりなる 2 成分系合金のケイ光 X 線強度比より算出した

* 日本金属工業株式会社川崎工場：川崎市大師河原上殿町